

1

2

⑭結晶化法による磷酸の精製法

①特 願 昭40-56329
②出 願 昭40(1965)9月16日
③発 明 者 新川正明
東京都中野区沼袋2の28の37
同 相原修
同所
同 首藤謙
宮古市中谷地10
④出 願 人 ラサ工業株式会社
東京都中央区京橋1の2の7
代 表 者 吉見厳
代 理 人 弁理士 野本慶造

図面の簡単な説明

第1図は磷酸一水系の状態図、第2図は本発明において使用する結晶装置を示す。

発明の詳細な説明

本発明は各種の無機および有機化合物の相当量 20
を不純物として含有する磷酸(例えば湿式法による磷酸)より結晶化法によつて試薬級の純磷酸を製造する方法である。

従来、不純物含有磷酸(例えば湿式法による磷酸)の精製法としては、イオン交換樹脂法、およ 25
び溶剤抽出法等が知られている。

イオン交換樹脂法は精製磷酸濃度が低く、用途によつては精製後濃縮を行わねばならない為、濃縮装置材質よりの製品汚染が問題となり必ずしも理想的な方法とはいえない。また、溶剤抽出法で 30
は、塩酸の共存が必要であり、安価な塩素源(例えば廃塩酸)等が利用できる立地条件が必要であり、また、可燃性溶剤を使用する関係上、火災の危険性が高い等の欠点を有している。

ところで、理論的には結晶化法は最も優れてい 35
る方法であるが、現在では工業化されていない。

その理由は $H_3PO_4-H_2O$ 系の溶解度曲線より明らかになるとく(第1図参照)、工業化に適し

た収率で結晶を得る為には80% H_3PO_4 以上の濃度まで濃縮を行わねばならず、この場合の濃縮温度は150℃程度が必要となり、この結晶化前の加熱が、他方において結晶化速度に著しい悪影響を与え、130℃またはそれ以上に加熱した酸では結晶化に長時間を必要とする為である。

本発明は前記結晶化速度に悪影響を与える原因につき種々研究した結果、次記の知見を得た。

即ち、磷酸の結晶化精製法において、原料磷酸濃縮時に結晶化速度におよぼす因子(主として夾雑不純物)を除去し得れば、結晶化法による磷酸の工業的精製法が可能となるであろうとの想定の下に不純物を含有する磷酸に適当な酸化剤を作用せしめ、夾雑無機化合物不純物中(1)酸化濃縮時に溶解度差により析出沈殿して来るもの(例えば磷酸カルシウム、硫酸カルシウム、クロム、バナジウム、マンガン化合物等)は濾過工程で除去され、(2)なお、イオン化している無機化合物不純物は後工程における晶析操作により各イオン固有の分配係数に従つて分離精製され、夾雑有機化合物は CO 、 CO_2 として除去し得、加熱濃縮時に一部生成した縮合磷酸は分離されてオルト磷酸に変じ得ることに成功し本発明を完成したものである。

かくして、本発明においては特定条件下において、連続結晶装置(第2図参照)を使用して工業化を可能ならしめ得たものである。

次に本発明を工程順に詳細に説明する。

(1) 前処理工程

常法に従い、ソーダ塩を用いて脱弗し、また、カルシウム塩またはバリウム塩を用いて脱硫を行う。

かくして得た脱硫、脱弗磷酸は濃縮工程へ移行する。

(2) 濃縮分解工程

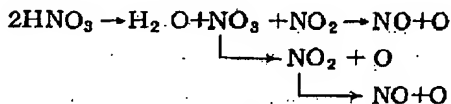
既知の如何なる濃縮法を採つても磷酸中に含まれる有機化合物を除去することは困難であり、かつ、磷酸中にクロム、バナジウム、マンガン等が不純物として含まれている場合、ppmの存在で溶

色原因となるものである。しかし、本発明者は、酸化剤を使用して前記有機化合物はCO、CO₂にまで酸化駆逐するとともにクロム、バナジウム、マンガン等は高酸化物(Cr₂O₃、V₂O₅、MnO₃)にすると淡色化し得ることを発見した。

また、一方、結晶化前の加熱が結晶化速度に著しい影響を与える他の因子として磷酸中に含まれる前記不純物が触媒的作用をも行い加熱により高分子物質を生成し、液粘度を増加せしめ、また、高濃度において局部的に加熱された磷酸は一部縮合を行つて結晶化速度に悪影響を与えるものであることを知つた。

本発明においてはこれ等の因子の除去に酸化剤を使用することによつて結晶化法による磷酸の精製法の工業化を完成したものである。即ち、本発明において、高濃度磷酸中に酸化剤をとかしこんでも酸化剤自身は変化しない特徴があり、そのような状態で、各種物質に作用させると高濃度磷酸自身の強い分解力と酸化剤の無水に近い状態における酸化作用の両者の協力により、今まで水溶液中の反応では不可能または不完全と思われた酸化分解反応を完全ならしめ得たものである。

即ち、磷酸の加熱濃縮時に少量のHNO₃を添加すれば、高温になるに従つて次式のごとく分解するものであつて、



即ち、高濃度磷酸の高温下における強力な脱水作用により、HNO₃がNO₃、NO₂に分解し同時に発生機の酸素を放出する。これにより、磷酸中の有機化合物は分解されてCOまたはCO₂となり揮散する。

また、一部生成した縮合磷酸もその結合が切断され、オルト磷酸になるものである。

添加した酸化剤はその目的を達した後、磷酸中に残存することは好ましくない。しかしあまり早く揮散してしまえば揮散後に生成する不純物を除去することができない。この為酸化剤の分解および不純物との反応、揮散の時期ができるだけ一致するものを選択使用することが必要である。従つて酸化剤としては硝酸、硝酸塩または過塩素酸、過塩素酸塩が好適であるが、例えば、過酸化水素等は分解および揮散が速やかすぎて不適當である。なお、

これ等の酸化剤は磷酸が所定の温度に達する以前、なるべく100℃に達する以前に添加しなければならない。さもなければ、添加と同時に爆発的に分解反応をおこし、事実上、操作が不可能となるからである。

(3) 結晶工程

磷酸の結晶化精製は、既知の事実であるが、前記のごとく結晶化速度の点で、工業化の場合に困難を感じていた。この点は上述の通り濃縮工程において、解決する事を得たのである。

本発明においては、第2図に示す連続流動結晶装置を使用した。

即ち第2図において、原液槽より送られる濃縮分解工程を経た磷酸原液は、ポンプ1、ローターメーター2、循環ポンプ3、ローターメーター4を経て、冷却器5に至る。ここにおいて0℃前後まで冷却された過飽和溶液は連続結晶装置6に流入する。

該装置内において生成した結晶は器底より遠心分離機7において分離される。

結晶母液は循環ポンプ3を経て、循環せしめる。次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

3.0% P₂O₅の湿式磷酸600kg(遊離硫酸濃度5%)に無水芒硝100kgおよび磷鉍石(CaO 3.9%、P₂O₅ 2.7%)190kgを添加し、約80℃で1時間反応せしめ、遠心分離機にて沈殿物を濾別する。かくして脱硫、脱弗磷酸(3.0% P₂O₅換算)605kgを得た。この脱硫、脱弗磷酸3.0% P₂O₅ 605kgに対し、1.5重量%の6.0%濃硝酸を添加し140～150℃まで加熱濃縮を行う。容器材質は耐酸ガラスライニング製またはカーベイト製容器を使用した。約80℃よりCO₂およびNO₂の発生が認められ、約120～130℃において最も著しい。この分解反応は約140℃でほとんど終了した。

ここに得られた濃縮液中の析出物はリーフフィルターまたはウルトラフィルターをけい藻土コーティングしたもので濾過を行う。濾過後の濃縮液の組成は次のごとくである。

P₂O₅ 6.3%、Fe 0.78%、Al 0.36%、SO₄ 0.035%、CaO 0.11%、Cr 0.11%、As 0.31%
結晶操作条件としては、操作温度0℃母液に上記原液を8℃の過飽和度を維持するように給液量を調節し、循環母液の加熱温度は10℃とする。

5

かくして、 7.5×4.0 mmの結晶を連続的に得ることを得た。(12.8 kg/8時間)

即ち、第1図の状態図より判明するごとく供給量の約60%の P_2O_5 が結晶としてとり出され不純物のほとんどは40%の排液中へ残留する。結晶と液との分離は遠心分離機を使用する。なお、系外へ排出された排液(81% H_3PO_4 7.8 kg)は肥料原料として使用される。

〔第1回結晶組成〕

平均粒 mm 長軸 7.5 短軸 4.0
Fe 0.056%, Al 0.0042%,
SO₄ 0.0040%, CaO 0.0010%,
Cr 0.013%, As 0.0081%,

実施例 2

実施例1にて得られる結晶12.8 kgを加熱(90℃)溶解し、結晶化操作を行つた。操作温度0℃、母液に原液(第1回結晶の加熱溶解液)を0.7℃の過飽和度を保つように給液量を調節し循環母液の加熱温度は5℃で行つた。かくして第2回結晶として、12.4 kgを得た。結晶排液は濃縮後第1回結晶原液として使用する。

〔第2回結晶組成〕

Fe 0.0063%, Al 0.00050%,
SO₄ 0.0010%, CaO trace,
Cr 0.0012%, As 0.0066%,

実施例 3

実施例2にて得られた結晶を加熱溶解し、結晶

6

化操作を行つた。操作条件および収率は実施例2と同様であり、結晶排液は第2回結晶原液として使用する。

〔第3回結晶組成〕

Fe 0.0017%, Al 0.00021%,
SO₄ 0.00060%, CaO トレース,
Cr 0.0007%, As 0.0052%,

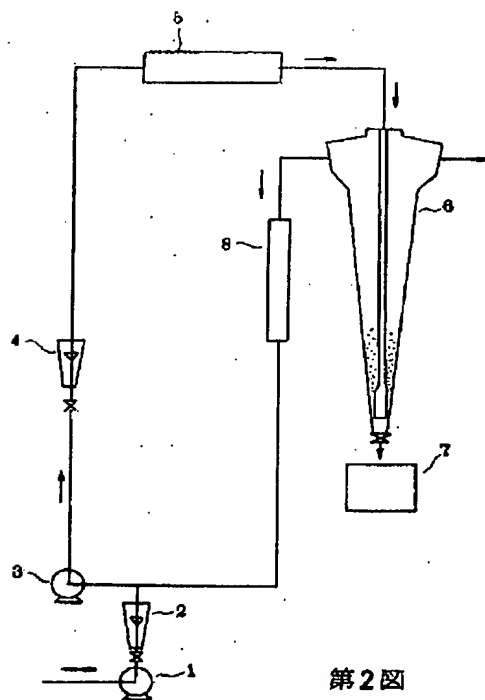
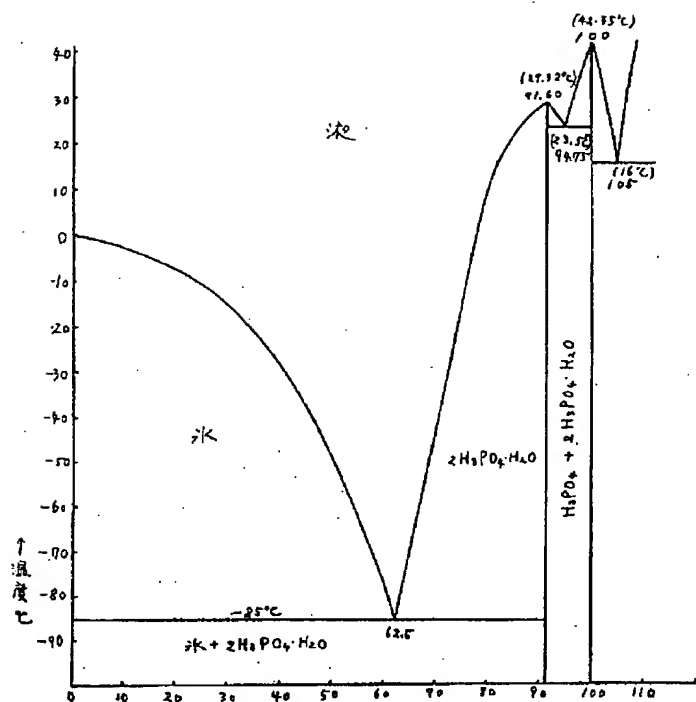
なお、上記のごとく結晶精製においてAsを除く他の不純物はJIS 1級に合格する価が得られ
たがAsのみは結晶法によつてはJIS 1級規格まで低減することは困難である。

この為、後処理工程として H_2S による脱砒操作を行い、As 0.0001~0.00001%まで低下せしめた。

特許請求の範囲

1 無機および有機化合物を不純物として含有する湿式法磷酸に硝酸または硝酸塩、過塩素酸または過塩素酸塩その他適当な酸化剤の一を添加し、加熱濃縮を行い夾雑有機化合物を酸化揮散せしめるとともに生成夾雑する縮合磷酸をオルトリン酸に転換せしめ、無機不純物中酸化濃縮によつて不溶性化する化合物は不溶性とし、溶解度差を利用して分離した後結晶化精製を行つて、被精製系中に存在する溶存不純物より純粋なオルトリン酸結晶を分離することを特徴とする結晶化法による磷酸精製法。

第1図



第2図

(第2産業部門) 特許異議申立による公報の訂正 (昭和46年5月4日発行)

昭和40年特許願第40743号の明細書(特公昭44-1815号、昭44.1.27発行の特許公報2-2376号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第594159号—

12 B 1
02 B 112

記

第1頁左段下から10及び第2行左段下から2行目「し2」を「して」と補正する。

昭和40年特許願第56329号の明細書(特公昭44-14692号、昭44.6.30発行の特許公報2-2480号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第594169号—

15 B 53

記

「特許請求の範囲」の項を「1 無機および有機化合物を不純物として含有する湿式法磷酸に硝酸または硝酸塩、過塩素酸または過塩素酸塩その他適当な酸化剤の一を添加し、加熱濃縮を行い夾雑有機化合物を酸化揮散せしめるとともに生成夾雑する高粘度の原因、従つて結晶化阻害の原因となるべき縮合磷酸を形成する結合を切断してそれをオルトリン酸に転換せしめ、無機不純物中酸化濃縮によつて不溶性化する化合物は不溶性とし、溶解度差を利用して分離した後結晶化精製を行つて、被精製系中に存在する溶存不純物より純粋なオルトリン酸結晶を分離することを特徴とする結晶化法による磷酸精製法」と補正する。

昭和36年特許願第35644号の明細書(特公昭38-10037号、(審)昭41-3952号、昭38.6.22発行の特許公報2-1049号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第594501号—

25 H 62
05 H 05

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 あらかじめ形成された合成線状ポリアミドに、(A)0.001~1重量%の磷酸又は磷酸金属塩と、(B)0.01~2重量%のアルカンカルボン酸、アルカンジカルボン酸又はそれらの元素周期律表第I a族又は第II族の金属の塩とを添加して熔融粘度を安定化した合成線状ポリアミド。」と補正する。
- 2 第1頁左段第21行「..... ことにある。」の次に「あらかじめ形成された合成線状」を挿入する。
- 3 第1頁左段下から11、及び同頁右段下から7、第3頁右段下から3行目「I族」を「I a族」と補正する。
- 4 「発明の名称」の末尾「及びその製造法」を削除する。